

双碳结构增强硅橡胶智能复合材料的力电响应

万帮伟 杨洋 赵艳芳

Mechanical and electrical response of silicon rubber intelligent composite materials reinforced by dual carbon structure

WAN Bangwei, YANG Yang, ZHAO Yanfang

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20230817.002>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

柔性可拉伸硅橡胶@多壁碳纳米管/硅橡胶可穿戴应变传感纤维

Flexible stretchable and highly sensitive silicone rubber@multiwalled carbon nanotubes/silicone rubber wearable strain sensing fibers

复合材料学报. 2020, 37(8): 2045–2054 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200103.002>

硅烷化多壁碳纳米管/硅橡胶复合材料的制备和介电性能

Preparation and dielectric properties of silanized multi-walled carbon nanotubes/silicone rubber composites

复合材料学报. 2020, 37(7): 1675–1683 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20191113.004>

超顺排碳纳米管/硅橡胶复合材料各向异性的电学性能和力学性能

Anisotropic electrical and mechanical properties of the superaligned carbon nanotubes film/silicone composites

复合材料学报. 2017, 34(7): 1533–1539 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20161018.002>

多壁碳纳米管-聚氨酯/聚丙烯复合材料导电网络结构的演变与性能调控

Evolution of conductive network and property regulation of multiwall carbon nanotubes–polyurethane/polypropylene composites

复合材料学报. 2021, 38(3): 770–779 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200622.001>

钛酸铜钙纳米纤维/液体硅橡胶复合介质非线性电导性能

Nonlinear conductivity of copper calcium titanate nanofibers/liquid silicone rubber composite

复合材料学报. 2019, 36(10): 2247–2258 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20181119.004>

多壁碳纳米管增强水泥基复合材料的纳米力学性能

Nanomechanical properties of multi-wall carbon nanotubes/cementitious composites

复合材料学报. 2020, 37(4): 952–961 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20190730.004>



扫码关注微信公众号，获得更多资讯信息

双碳结构增强硅橡胶智能复合材料的力电响应



分享本文

万帮伟^{1,2}, 杨洋^{*1,2}, 赵艳芳^{1,2}

(1. 昆明理工大学 建筑工程学院, 昆明 650500; 2. 云南省土木工程防灾重点实验室, 昆明 650500)

摘要: 可拉伸应变传感器在减隔震领域具有广阔的应用前景, 然而, 研发低成本和高稳定性可拉伸应变传感器仍然是一个巨大挑战。本文采用开炼法制备出多壁碳纳米管 (MWCNT)-导电炭黑 (CB)/甲基乙烯基硅橡胶 (VMQ) 导电纳米复合材料。研究 MWCNT 与 CB 之间的协同效应对复合材料分散性能、导电性能、力学性能及电阻-应变响应性能影响。结果表明: 添加 CB 后复合材料力学性能提升, 具有较低的渗流阈值 (1.24wt%), 5 000 次循环加载-卸载过程中表现出优异的电阻-应变响应稳定性。此外, MWCNT-CB/VMQ 复合材料相比于 MWCNT/VMQ、CB/VMQ 复合材料在电阻-应变响应性能中没有出现肩峰现象, 同时解释了肩峰现象机制。通过 SEM 发现复合材料中 MWCNT 和 CB 均匀分布及形成的协同效应是低阈值和稳定电阻-应变响应性能的重要原因。通过隧道效应理论模型解释了电阻-应变响应机制。该复合材料对减隔震结构应变监测具有巨大潜力。

关键词: 多壁碳纳米管; 炭黑; 硅橡胶; 电阻-应变响应; 结构健康监测; 智能传感材料

中图分类号: TB332 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2024)04-1852-10

Mechanical and electrical response of silicon rubber intelligent composite materials reinforced by dual carbon structure

WAN Bangwei^{1,2}, YANG Yang^{*1,2}, ZHAO Yanfang^{1,2}

(1. Faculty of Civil Engineering and Mechanics, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650500, China;

2. Yunnan Key Laboratory of Disaster Reduction in Civil Engineering, Kunming 650500, China)

Abstract: Stretchable strain sensors have broad application prospects in the field of vibration reduction and isolation, however, developing low-cost and high stability stretchable strain sensors remains a huge challenge. This article used the open melt method to prepare multi-walled carbon nanotubes (MWCNT)-conductive carbon black (CB)/methyl vinyl silicone rubber (VMQ) conductive nanocomposites. The effects of the synergistic effect between MWCNT and CB on the dispersion, conductivity, mechanical properties and resistance-strain response of the composites were investigated. The results show that the mechanical properties of the composite material are improved after adding CB, with a lower percolation threshold (1.24wt%), and excellent resistance strain response stability is demonstrated during 5 000 cycles of loading-unloading. In addition, compared to MWCNT/VMQ and CB/VMQ composites, the MWCNT-CB/VMQ composite did not exhibit shoulder peak phenomenon in the resistance-strain response performance, and explained the mechanism of shoulder peak phenomenon. Through SEM, it is found that the uniform distribution and synergistic effect of MWCNT and CB in the composite material are important reasons for the low threshold and stable resistance-strain response performance. The mechanism of resistance-strain response was explained through the tunnel effect theory model. This composite material has great potential for strain

收稿日期: 2023-06-21; 修回日期: 2023-07-16; 录用日期: 2023-08-02; 网络首发时间: 2023-08-21 18:31:13

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20230817.002>

基金项目: 国家自然科学基金 (11962009)

National Natural Science Foundation of China (11962009)

通信作者: 杨洋, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为微纳米力学、新型土木工程材料等领域 E-mail: yangyang0416@kust.edu.cn

引用格式: 万帮伟, 杨洋, 赵艳芳. 双碳结构增强硅橡胶智能复合材料的力电响应 [J]. 复合材料学报, 2024, 41(4): 1852-1861.

WAN Bangwei, YANG Yang, ZHAO Yanfang. Mechanical and electrical response of silicon rubber intelligent composite materials reinforced by dual carbon structure[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2024, 41(4): 1852-1861(in Chinese).

monitoring of seismic isolation structures.

Keywords: multi-walled carbon nanotubes; carbon black; silicone rubber; resistance-strain response; structural health monitoring; smart sensing composite

桥梁受到严重交通事故、局部温度变化和地震作用，隔震支座会发生变形^[1]。因此，隔震支座结构健康监测(SHM)是确保桥梁安全方面的关键因素^[2]。例如，Siringoringo等^[3]采用无线传感网络(WSN)监测隔震支座在连续地震作用下，评估隔震支座是否正常运行。Meng等^[4]采用全球定位导航系统(GNSS)对隔震支座在经过地震响应后的结构健康状况进行监测。但上述的监测方法需要特定设备及高成本。因此，需要智能复合材料来实现对隔震支座的损伤监测。

近几年，可拉伸应变传感器在健康监测^[5]、电子器件^[6]、运动监测^[7]等领域具有广泛的应用，相比于传统刚性应变传感器^[8-10]具有优异的柔韧性，便于加工。同时，聚合物基体多样化选择对于制备可拉伸应变传感器具有明显优势。聚合物复合材料通常采用的导电填料为金属纳米粒子^[11-12]、离子液体^[13]和碳材料^[5,14-15]。其中，碳材料，如石墨烯(GR)^[5]、碳纳米管(CNTs)^[14]、炭黑(CB)^[15]，因其优异的电学及力学性能受到了广泛关注。例如，Xu等^[16]采用 γ -氨丙基三乙氧基硅烷(KH-550)改性多壁碳纳米管(MWCNT)，通过溶液法制备出MWCNT/热塑性聚氨酯弹性体(TPU)复合材料，应变传感范围($\epsilon=150\%$)，变形灵敏度($GF=8.26$)。Liu等^[14]采用溶液法制备出MWCNT/天然橡胶(NR)复合材料，该复合材料应变传感范围($\epsilon=200\%$)，变形灵敏度($GF=27$)。上述研究均应用于隔震支座的应变监测。但需要大量的化学试剂，如四氢呋喃(THF)，该试剂对环境有害，对人类有致癌性^[17]。同时，所制备出应变传感器的灵敏度较低，限制其实际应用。

为了解决这一问题，研究一种低成本和高灵敏度聚合物复合材料十分重要。甲基乙烯基硅橡胶(VMQ)具有高弹性和化学稳定性，适用于可拉伸应变传感器的基体^[18]。通常，CB与CNTs的制备工艺非常成熟和稳定，成本远低于GR，是制备可拉伸应变传感器理想的导电填料。目前，双碳聚合物复合材料已经广泛应用于可拉伸性应变传感器领域^[19-22]。例如，Yang等^[23]通过CNTs与GR在VMQ复合材料中的自组装优化复合材料的传感性能。结果表明，复合材料具有低的渗流阈值(0.92wt%)及变形灵敏度($GF=38.2$)。Shen等^[24]研

究了CB与碳纤维(CF)对高密度聚乙烯(HDPE)/聚丙烯(PP)复合材料导电性能及电阻-温度行为的影响。Yang等^[20]采用溶液法与超声分散技术制备出CF/CB-室温型硅橡胶(RTV)复合材料，该复合材料中CF和CB形成了三维协同的桥接导电网络，应变传感范围为 $\epsilon=700\%$ ，当应变为375%时 $GF=185$ 。但上述制备的应变传感器制备过程复杂，通常需要超声、搅拌、升温、去除溶剂等过程。同时，电阻-应变响应性能中的肩峰现象严重，导致稳定性较差，在实际工程中难以普及。总之，保持低阈值、低成本、制备过程简单同时具有高灵敏度及高稳定性的可拉伸应变传感器仍然具有挑战。

因此，本文采用MWCNT、CB作为导电填料，VMQ为基体，SiO₂为补强填料。通过开炼法制备出MWCNT/VMQ、MWCNT/CB、MWCNT-CB/VMQ复合材料，系统性地研究了复合材料的导电性能、力学性能及应变传感性能。采用SEM分析导电填料在VMQ基体中的分散性能。此外，还研究了CB与MWCNT协同效应对复合材料在循环应变下的电阻-应变响应性能影响。本文通过CB与MWCNT协同效应优化了复合材料的应变传感性能，为隔震支座的应变监测提供了有效参考。

1 实验部分

1.1 原材料

甲基乙烯基硅橡胶(VMQ，牌号110-2s)购自中国东爵有机硅南京有限公司。多壁碳纳米管(MWCNT，长10~20 μm ，直径4~6 nm，比表面积500~700 m^2/g ，纯度>98%)、导电炭黑(CB，吸油值330 m^2/g ，粒径12 nm)购自中国科学院成都有机化学有限公司。2,5-二甲基-2,5-双-(叔丁基过氧)乙烷(DBPMH，分析纯)、SiO₂(纯度>99.8%，比表面积300 m^2/g ，粒径7~40 nm)购自上海麦克林生化科技有限公司。羟基硅油(HPMS，分析纯)购自安徽艾塔硅油有限公司。

1.2 复合材料的制备

采用开炼法制备MWCNT-CB/VMQ复合材料。制备过程如图1(a)所示。首先将VMQ放入双辊开炼机(LE-6175-A，宝轮精密检测仪器有限公司)中薄通，将MWCNT、CB缓慢加入VMQ中混炼

均匀，依次加入 SiO₂、HPMS 进一步混炼使物质混合均匀，加入 DBPMH 至 40 min。其次，在温度 170℃、压力 10 MPa 条件下硫化 10 min。最后，硫化成型后在常压下 200℃ 进行 4 h 二段硫化。复合材料中的 VMQ 为 4 g，CB 含量固定为 2wt%，将复合材料记为 MWCNT_x-CB/VMQ，其中 *x* 代表 MWCNT 含量，SiO₂ 为 10wt%，HPMS 为 5wt%，DBPMH 为 1wt%。MWCNT-CB/VMQ 复合材料在原始、拉伸、弯曲、扭转下的图像见图 1(b)。

1.3 测试与表征

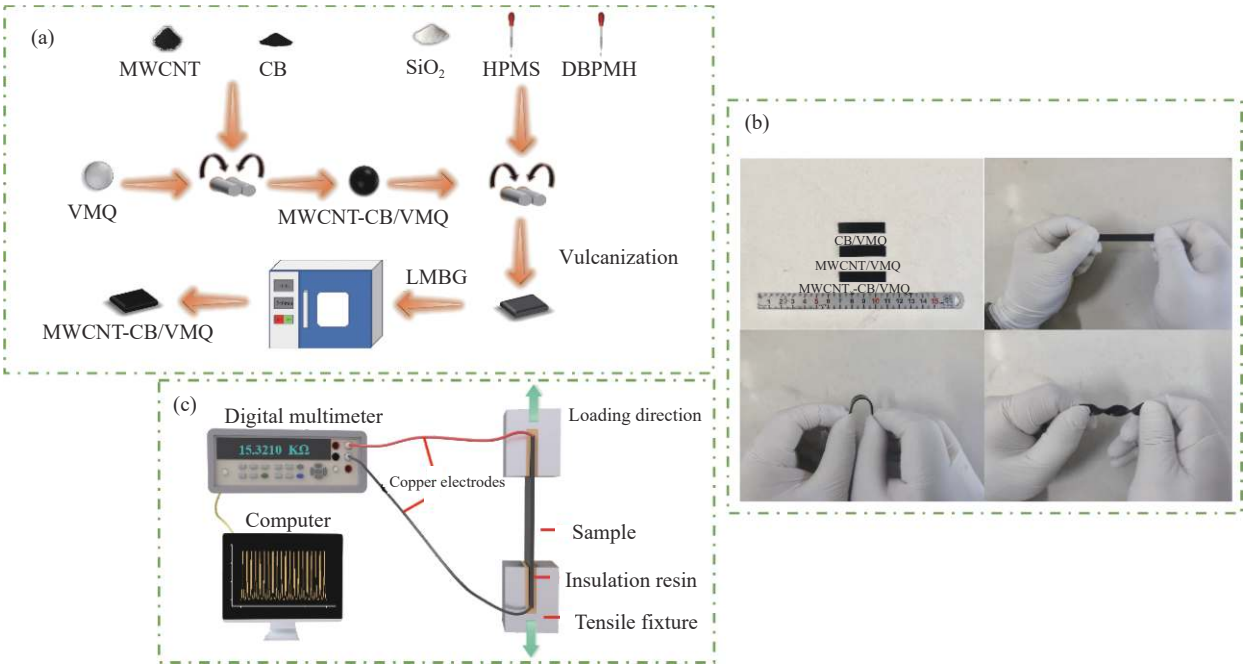
采用 TESCAN MIRA LMS 型扫描电镜 (捷克 TESCAN 公司) 观察 MWCNT 与 CB 在 VMQ 基体中的分散状态。数字万用表 (Keysight 34410A, 德科技) 测量复合材料的电阻。复合材料截取成 40 mm×

40 mm×1 mm 的条状，取 90 s 电阻值为平均值。体积电导率公式定义为

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{L}{RS}$$

(1)

其中： σ 为体积电导率 (S/m)； ρ 为复合材料的体积电阻率 ($\Omega\cdot\text{m}$)； R 为体积电阻 (Ω)； L 为样品的长度 (m)； S 为横截面积 (m^2)。电子万能试验机 (UTM-30, 澳大利亚 IPC Global 公司) 进行拉伸试验，测试复合材料力学性能，拉伸速率 200 mm/min，测试 3 组实验数据取平均值。复合材料截取成 40 mm×40 mm×1 mm 的条状，将试样固定在电子万能试验机上进行循环加载-卸载试验，并用数字万用表进行纪录电信号变化情况，实验测试装置示意图见图 1(c)。



MWCNT—Multi-walled carbon nanotubes; CB—Carbon black; VMQ—Methyl vinyl silicone rubber; HPMS—Hydroxyl silicone oil; DBPMH—2, 5-dimethyl-2, 5-bis(tert-butyl peroxy)hexane; LMBG—Two-stage vulcanization

图 1 (a) 导电硅橡胶复合材料制备流程; (b) 复合材料在原始、拉伸、弯曲、扭转下的图像; (c) 测试装置

Fig. 1 (a) Preparation process of conductive silicone rubber composite; (b) Photos of composite material under original, stretching, bending and torsion; (c) Test diagram

2 结果与讨论

2.1 MWCNT-CB/VMQ 复合材料的力学性能

良好力学性能是可拉伸应变传感器应用于实际工程中的基本条件。图 2(a) 显示了 MWCNT-CB/VMQ 复合材料的应力-应变曲线。随着 MWCNT 含量的增加，应力-应变呈良好的线性关系，曲线斜率升高，证明复合材料刚度增加。图 2(b)、图 2(c) 展示了 3 种复合材料的拉伸强度、断裂伸

长率。结果表明，MWCNT_{2wt%}-CB/VMQ 复合材料的拉伸强度与断裂伸长率分别为 6.06 MPa 和 585%，相比于其他两种复合材料分别提高了 41%、34%。然而，随着 MWCNT 含量增加，MWCNT 与 CB 在 VMQ 基体中发生团聚现象，阻碍了基体的连续性，导致 MWCNT_{2wt%}-CB/VMQ 复合材料的拉伸强度与断裂伸长率降低。图 2(d) 显示了 3 种复合材料的杨氏模量，明显看出，随着导电填料含

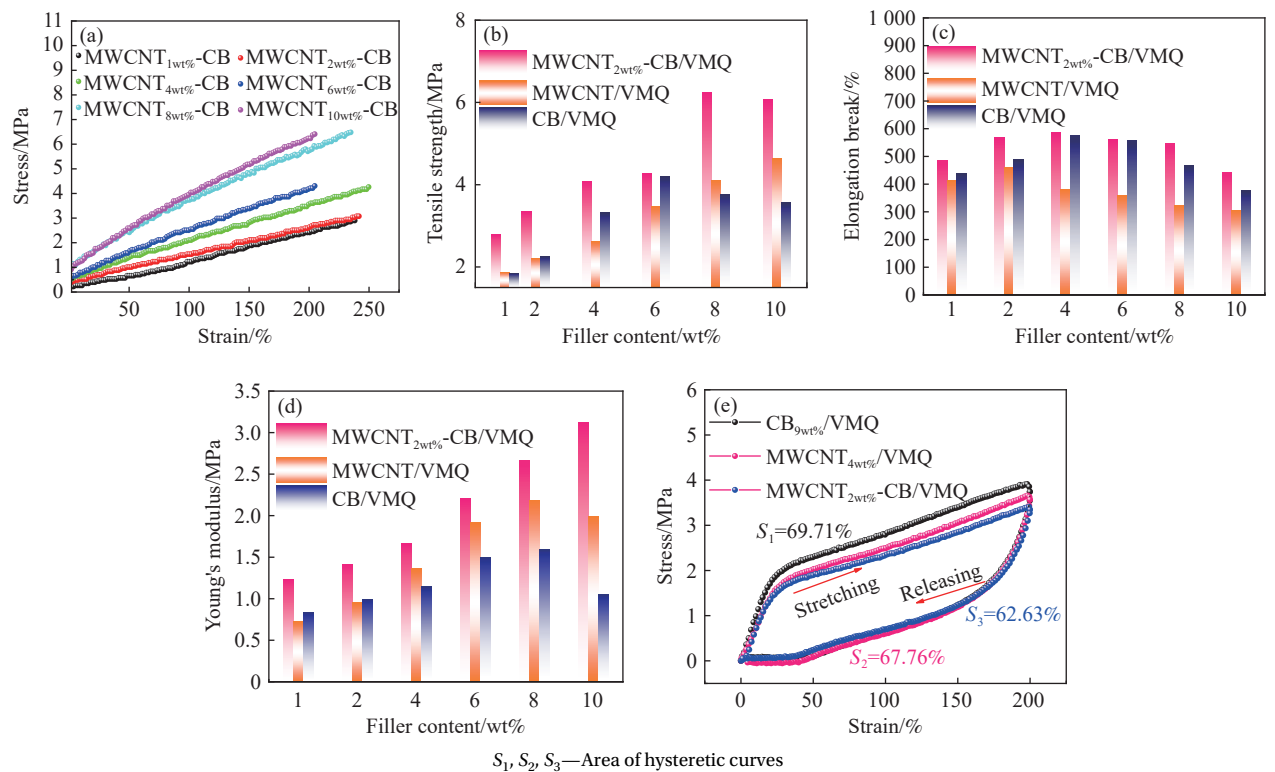


图2 (a) 多壁碳纳米管(MWCNT)-导电炭黑(CB)/甲基乙烯基硅橡胶(VMQ)复合材料在不同MWCNT含量下的应力-应变曲线; ((b)-(d)) MWCNT_{2wt%}-CB/VMQ、MWCNT/VMQ、CB/VMQ复合材料的拉伸强度、断裂伸长率、杨氏模量; (e) 3种复合材料在应变为200%下的循环应力-应变曲线

Fig. 2 (a) Stress-strain curves of multi-walled carbon nanotubes (MWCNT)-conductive carbon black (CB)/methyl vinyl silicone rubber (VMQ) composites with different MWCNT contents; ((b)-(d)) Tensile strength, elongation at break, and Young's modulus of MWCNT_{2wt%}-CB/VMQ、MWCNT/VMQ and CB/VMQ composites; (e) Cycle stress-strain curves of three composites under 200% strain

量增加，MWCNT_{2wt%}-CB/VMQ 复合材料的杨氏模量最大值为 3.12 MPa，相比于其他两种材料最高提高了 66%，是 MWCNT/VMQ、CB/VMQ 复合材料的 1.57 倍和 3 倍，表明 MWCNT_{2wt%}-CB/VMQ 复合材料具有良好抵抗变形能力。图 2(e) 展示了 3 种复合材料的循环应力-应变曲线。复合材料在拉伸-卸载过程形成滞后回线，这是由于 VMQ 滞后效应的影响，滞后回线围成的面积代表复合材料能量损耗^[25]，能量损耗越大导致复合材料的回弹性越差。CB_{9wt%}/VMQ、MWCNT_{4wt%}/VMQ、MWCNT_{2wt%}-CB/VMQ 复合材料的滞后回线面积分别为 $S_1=69.71\%$ 、 $S_2=67.76\%$ 、 $S_3=62.63\%$ 。明显看出，当采用双碳导电填料时，复合材料的滞后回线面积最低。

2.2 MWCNT-CB/VMQ 复合材料的应变传感性能

2.2.1 复合材料静态荷载下的电阻-应变响应

图 3(a) 展示了 3 种复合材料体积电导率随导电填料的增加而增加，表现出明显渗流现象^[26]。根据渗流理论^[27]，复合材料体积电导率与导电填料含量之间的关系采用下式表示：

$$\sigma = \sigma_0(w - \varphi_c)^k \tag{2}$$

其中： σ_0 为比例因子； w 为导电填料在复合材料中的含量； φ_c 为复合材料渗流阈值，MWCNT-CB/VMQ、MWCNT/VMQ、CB/VMQ 复合材料分别为 1.24wt%、3.52wt%、7.23wt%。明显看出，MWCNT 与 CB 组合导电填料降低了复合材料的渗流阈值，相比于其他两种复合材料渗流阈值分别降低了 64%、82%。同时， k 为导电网络维度，其值与复合材料内部导电网络结构尺寸有关。 k 约为 1~3.75 时表明聚合物复合材料已经形成三维导电网络维度^[28-29]。根据图 3(b)中 3 种复合材料拟合数据的线性关系得出 k 分别为 2.83、1.08、2.16，证明 3 种复合材料均能形成三维隧穿导电网络。此外，通过体积排除理论^[20]，进一步确定 MWCNT 与 CB 之间的协同效应。

$$\frac{w_{\text{MWCNT}}}{\varphi_{\text{MWCNT}}} + \frac{w_{\text{CB}}}{\varphi_{\text{CB}}} = 1 \tag{3}$$

其中： w_{MWCNT} 和 w_{CB} 分别为 MWCNT-CB/VMQ 复合材料中 MWCNT 和 CB 的含量； φ_{MWCNT} 与 φ_{CB} 为采用单独导电填料时复合材料的渗流阈值。当

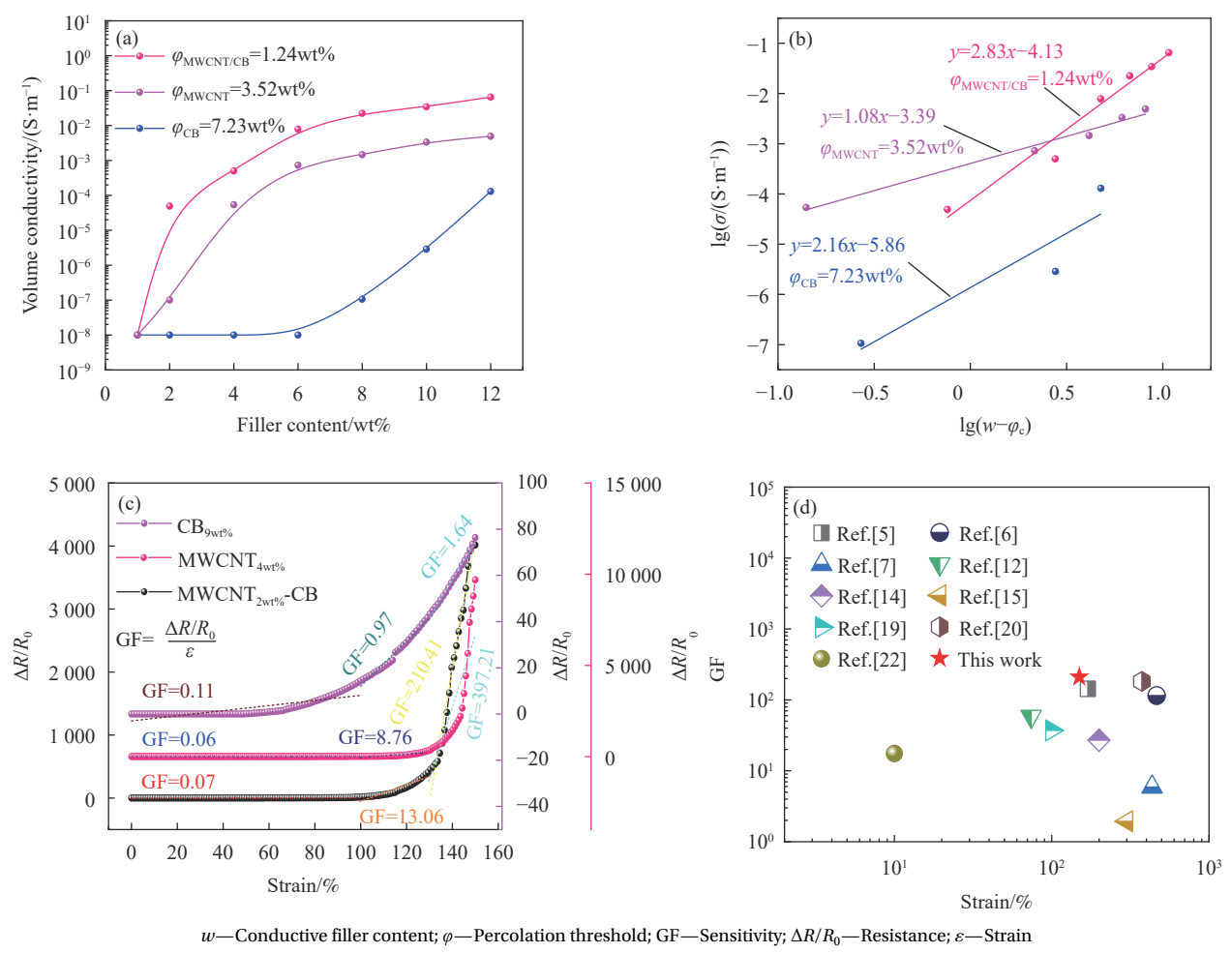


图 3 (a) 3 种复合材料的体积电导率 σ ; (b) 3 种复合材料渗流阈值拟合曲线; (c) 3 种复合材料在应变为 150% 下的电阻-应变响应曲线和变形灵敏度 (GF) 值; (d) MWCNT_{2wt%}-CB/VMQ 复合材料和其他先前报道的应变传感器在最大应变下的最高 GF 值的比较

Fig. 3 (a) Volume conductivity σ of three composites; (b) Fitting curves of seepage threshold of three composites; (c) Resistance-strain response curves and GF values of the three composites at 150% strain; (d) Comparison of the maximum GF at maximum strain of MWCNT_{2wt%}-CB/VMQ composites with other previously reported strain sensors

w_{MWCNT} 计算含量大于实验的渗流阈值时, MWCNT 与 CB 之间存在协同效应, 计算得出 w_{MWCNT} 为 2.79wt%, 大于实验的渗流阈值 1.24wt%。

图 3(c) 显示了 3 种复合材料在渗流阈值附近, 静态荷载作用下的电阻-应变响应曲线 ($\Delta R/R_0$, 其中 R_0 为初始电阻, R 为测试电阻, $\Delta R = R - R_0$) 及 3 个阶段的线性拟合 (0%~100%、100%~130%、130%~150%), 采用 $GF = (\Delta R/R_0)/\varepsilon$ 评估复合材料的灵敏度, ε 为应变。明显看出, 3 种复合材料的电阻随应变的增加呈上升趋势。此外, MWCNT_{4wt%}/VMQ 复合材料的 GF 高于 MWCNT_{2wt%}-CB/VMQ、CB/VMQ 复合材料, 这是由于 MWCNT_{4wt%}/VMQ 复合材料电阻较高, 导电网络破坏更加严重, 从而导致较高的 GF 值^[20]。图 3(d) 显示了近几年应变传感器最大 GF 值与应变传感范围, 相比于其

他应变传感器本文实现了更高的电阻-应变响应灵敏度。

2.2.2 MWCNT-CB/VMQ 复合材料动态荷载下的电阻-应变响应

图 4 展示了 3 种复合材料动态电阻-应变响应性能, 明显看出, CB/VMQ、MWCNT/VMQ 复合材料出现了明显肩峰现象, 肩峰现象在导电聚合物复合材料中普遍存在^[5, 14, 20, 23, 30]。CB 与 MWCNT 组合填料明显消除了复合材料中的肩峰现象。

为了解释肩峰现象, 图 5(a) 和图 5(b) 展示了从图 4 中选取 CB_{9wt%}/VMQ、MWCNT_{4wt%}/VMQ 复合材料第 7 次循环拉伸-卸载中的电阻-应变曲线。随着应变的增加, 导电填料在基体中的距离增加, 复合材料的导电网络受损, 电阻急剧上升 (AB 段)。应变卸载, 导电网络重构, 电阻下降 (BC 段)。同

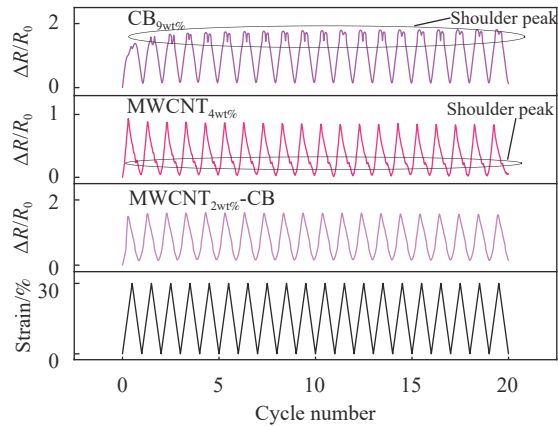


图4 复合材料在应变为30%下的电阻-应变响应

Fig. 4 Resistance-strain response of composites at 30% strain

时，由于VMQ滞后效应(粘弹性)^[23]，导电网络破坏持续，导致电阻上升(CD段)，出现肩峰现象。因此肩峰现象引起的主要原因是复合材料在循环加载-卸载过程中导电网络破坏-重构与聚合物基体粘弹性之间的竞争。然而，MWCNT_{2wt%}-CB/VMQ复合材料在拉伸时保持线性增长趋势(AB段)，当应变卸载时，保持单调减少(BC段)，没有出现肩峰现象，如图5(c)所示。为了解释肩峰现象，采用 $I_H = |A_S - A_R|/A_S$ 评估复合材料滞后效应的区域面积，其中 A_S 与 A_R 分别为电阻-应变曲线中拉伸与卸载曲线的面积。 I_{H1} 与 I_{H2} 分别为CB_{9wt%}/VMQ、MWCNT_{4wt%}/VMQ复合材料出现肩峰现象区域面积。 I_{H3} 为MWCNT_{2wt%}-CB/VMQ复合材料在另外两种复合材料出现肩峰现象区域面积。明显看出，MWCNT_{2wt%}-CB/VMQ复合材料的 I_{H3} 低于其他两种复合材料， I_H 越大导致残余电阻越高、电阻信号恢复性越差。因此，不同尺寸的MWCNT与CB之间的协同效应，形成更加致密的导电网络，有助于减少滞后效应，从

而提高可拉伸应变传感的稳定性，消除肩峰现象。

图6(a)显示了MWCNT_{2wt%}-CB/VMQ复合材料随着应变的增加，表现出优异的重复性及稳定性。如图6(b)所示，MWCNT_{2wt%}-CB/VMQ复合材料在1 000 mm/min速率下加载5%应变响应时间为170 ms，相比其他复合材料^[31-36]响应时间更快。图6(c)展示了MWCNT_{2wt%}-CB/VMQ复合材料随速率的增加，电阻响应信号保持不变，证明该应变传感器不受速率影响。应变传感器稳定的电阻响应信号是应用于实际工程中的关键因素。图6(d)和图6(e)显示了MWCNT_{2wt%}-CB/VMQ复合材料在应变为10%、20%下的电阻-应变响应。随着循环次数的增加，最大电阻先减小，达到490~500次趋于稳定，这是由于橡胶复合材料滞后效应影响。图6(f)和图6(g)显示了MWCNT_{2wt%}-CB/VMQ复合材料在应变为30%、40%下的电阻-应变响应。500次循环中电阻变化与应变保持一致，这是由于该复合材料受到预拉伸^[37]影响。此外，图6(h)还研究了MWCNT_{2wt%}-CB/VMQ复合材料在应变为50%下5 000次循环加载-卸载。明显看出，该复合材料的电阻响应信号始终保持稳定，同时，从局部放大图可以看出，5 000次循环中未出现肩峰现象，相比于其他橡胶复合材料^[5, 14, 20, 23, 30]具有明显优势。

2.3 MWCNT-CB/VMQ复合材料的微观形貌

导电填料在复合材料中的分散性是实现高稳定性可拉伸应变传感器重要因素。图7(a)~7(d)显示了CB/VMQ与MWCNT/VMQ复合材料的微观形貌，明显看出，CB与MWCNT均出现了明显的团聚现象。这也是导致两种复合材料高渗流阈值和电阻-应变响应性能中产生肩峰现象重要原因。如图7(e)和图7(f)所示，当两种导电填料混合时

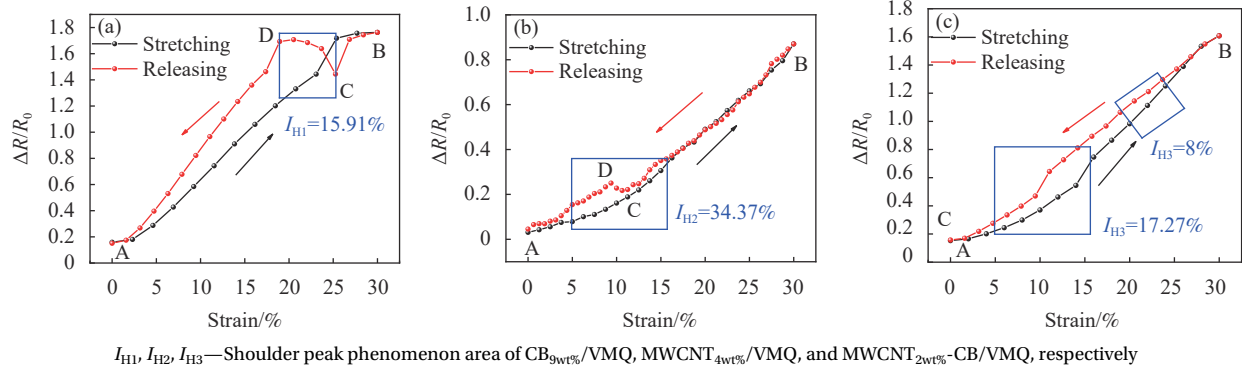


图5 CB_{9wt%}/VMQ (a)、MWCNT_{4wt%}/VMQ (b)、MWCNT_{2wt%}-CB/VMQ (c) 复合材料在应变为30%下电阻-应变响应第7次循环加载-卸载

Fig. 5 CB_{9wt%}/VMQ (a), MWCNT_{4wt%}/VMQ (b), MWCNT_{2wt%}-CB/VMQ (c) composites respond to the 7th cyclic loading-unloading under the strain of 30%

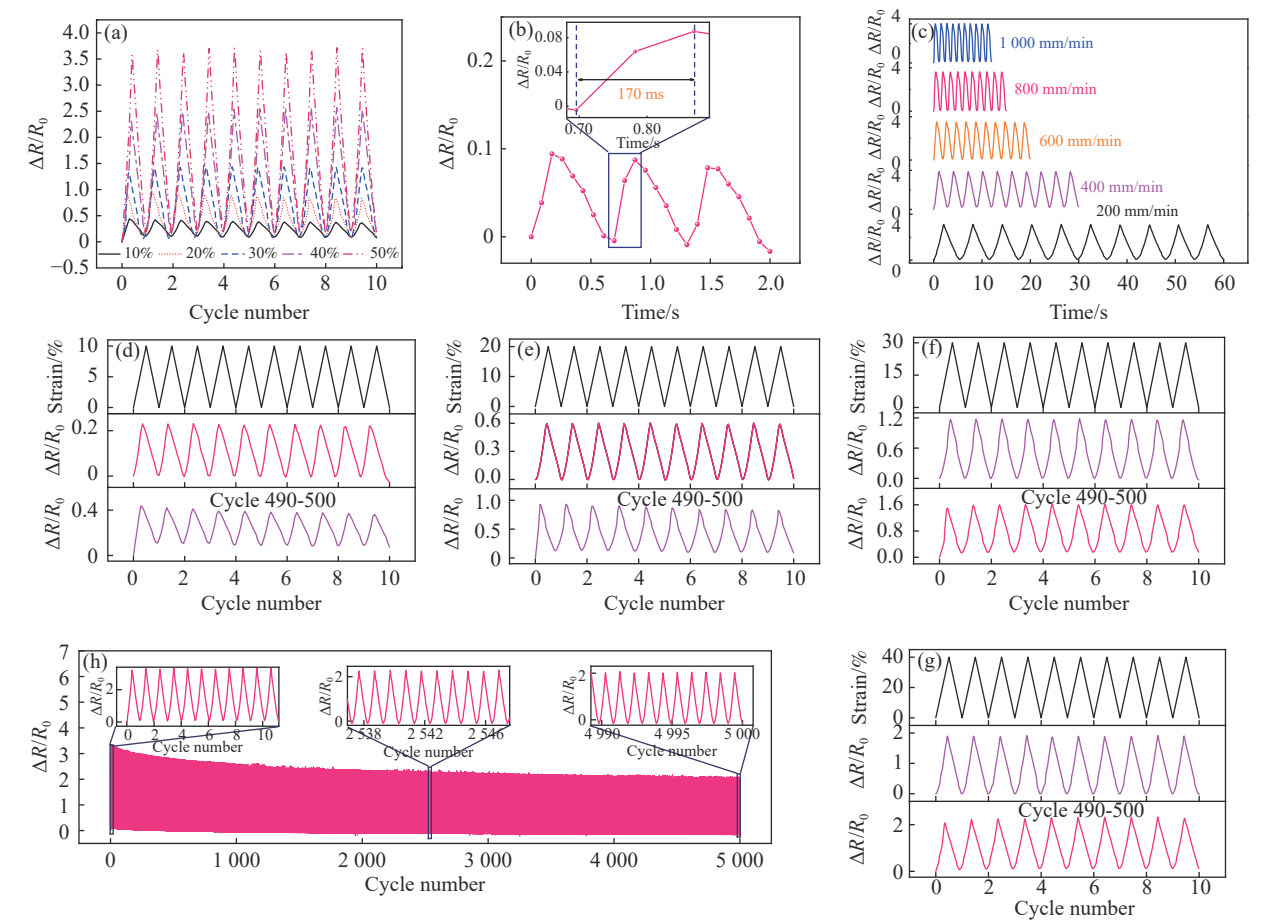


图6 (a) MWCNT_{2wt%}-CB/VMQ 复合材料在不同应变下的电阻响应；(b) MWCNT_{2wt%}-CB/VMQ 复合材料在应变为 5%、速率 1 000 mm/min⁻¹ 下的响应时间；(c) MWCNT_{2wt%}-CB/VMQ 复合材料在不同速率下的电阻响应；((d)-(g)) MWCNT_{2wt%}-CB/VMQ 复合材料在应变为 10%、20%、30%、40% 下 500 次电阻响应；(h) MWCNT_{2wt%}-CB/VMQ 复合材料在应变为 50% 下的 5 000 次电阻响应

Fig. 6 (a) Resistance responses of MWCNT_{2wt%}-CB/VMQ composites under different strains; (b) Response time of MWCNT_{2wt%}-CB/VMQ composites at a strain of 5% and a rate of 1 000 mm/min⁻¹; (c) Resistance responses of MWCNT_{2wt%}-CB/VMQ composites at different rates; ((d)-(g)) MWCNT_{2wt%}-CB/VMQ composites have 500 times resistance responses at strain of 10%, 20%, 30% and 40%; (h) 5 000 times resistance responses of MWCNT_{2wt%}-CB/VMQ composites at 50% strain

VMQ 基体中减少了团聚现象，两种填料组合形成的导电网络更加致密，MWCNT 均匀分布在 CB 表面及周围，导致了复合材料具有较低渗流阈值和优异的电阻-应变响应性能。

2.4 MWCNT-CB/VMQ 复合材料的应变传感机制

MWCNT-CB/VMQ 复合材料电阻与应变之间的关系是定量和评估可拉伸应变传感器重要基础。图 8(a) 为 MWCNT 与 CB 在 VMQ 基体中的初始状态。当施加小应变时，复合材料向拉伸方向移动，导致部分导电网络破坏，电阻增加缓慢，如图 8(b) 所示。随着应变进一步增加，MWCNT 与 CB 之间的间距增大，形成的导电网络严重破坏，电阻显著上升，如图 8(c) 所示。当应变卸载时，MWCNT 与 CB 之间的协同效应与 VMQ 基体之间

产生强相互作用，复合材料电阻恢复至初始值，如图 8(d) 所示。因此，复合材料的导电网络随应变发生电阻-应变同步变化。采用克劳斯模型^[38-39]，来评估复合材料拉伸阶段电阻响应：

$$N_1 = \frac{N_0}{1 + (\varepsilon/\varepsilon_c)^{2m}} \tag{4}$$

$$\rho \propto N^{-n_s} \tag{5}$$

$$\frac{\Delta R}{R_0} = \frac{\rho}{\rho_0} (\varepsilon + 1)^2 - 1 = \frac{(\varepsilon + 1)^2}{\left[\left(1 + (\varepsilon/\varepsilon_c)^{2m} \right)^{-1} \right]^{-n_s}} - 1 \tag{6}$$

其中： N_1 是拉伸过程中单位体积粒子连接数； N_0 是单位体积粒子间连接的初始数； m 是网络形态结构有关常数； ε_c 是屈服应变为常数； ρ_0 是形成渗流网络的临界占用数； n_s 为标度指数。根据

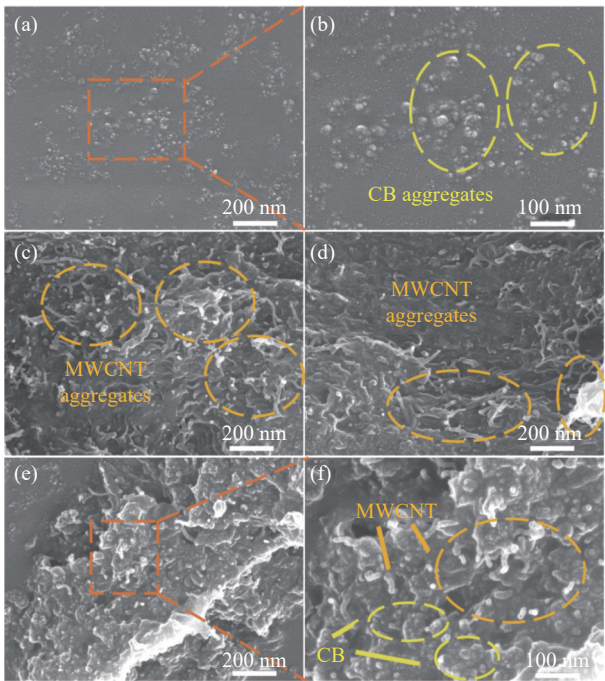


图 7 CB_{9wt%}/VMQ 复合材料 ((a), (b))、MWCNT_{4wt%}/VMQ 复合材料 ((c), (d)) 和 MWCNT_{2wt%}-CB/VMQ 复合材料 ((e), (f)) 的 SEM 图像

Fig. 7 SEM images of CB_{9wt%}/VMQ composite ((a), (b)), MWCNT_{4wt%}/VMQ composite ((c), (d)) and MWCNT_{2wt%}-CB/VMQ composite ((e), (f))

公式 (5)，表征了复合材料在拉伸阶段的电阻-应变关系，如图 8(e)~8(g) 所示。相关参数拟合在表 1 中。其中 n_s/ε_c 不断下降与 GF 值变化一致。同时， m 的变化表明了 3 种复合材料的导电网络有明显差异。

表 1 不同导电填料含量的 $\Delta R/R_0$ -应变曲线拟合后的参数
Table 1 Parameters of resistance $\Delta R/R_0$ -strain curves fitting for different conductive filler contents

Filler content	m	ε_c	n_s
MWCNT _{4wt%}	2.55	3.92	-1.81
MWCNT _{2wt%} -CB	14.56	6.55	-3.62
CB _{9wt%}	7.08	4.96	-3.48

Notes: m —A constant related to the fractal structure of the network; ε_c —Constant which can be interpreted as the yield strain; n_s —Scaling exponent.

3 结论

本文以隔震支座的应变监测为目的，系统性研究了多壁碳纳米管 (MWCNT)-导电炭黑 (CB)/甲基乙烯基硅橡胶 (VMQ) 复合材料的微观形貌、力学性能、导电性能及电阻-应变响应性能，得出以下结论：

(1) 通过开炼法制备出 MWCNT-CB/VMQ 复合

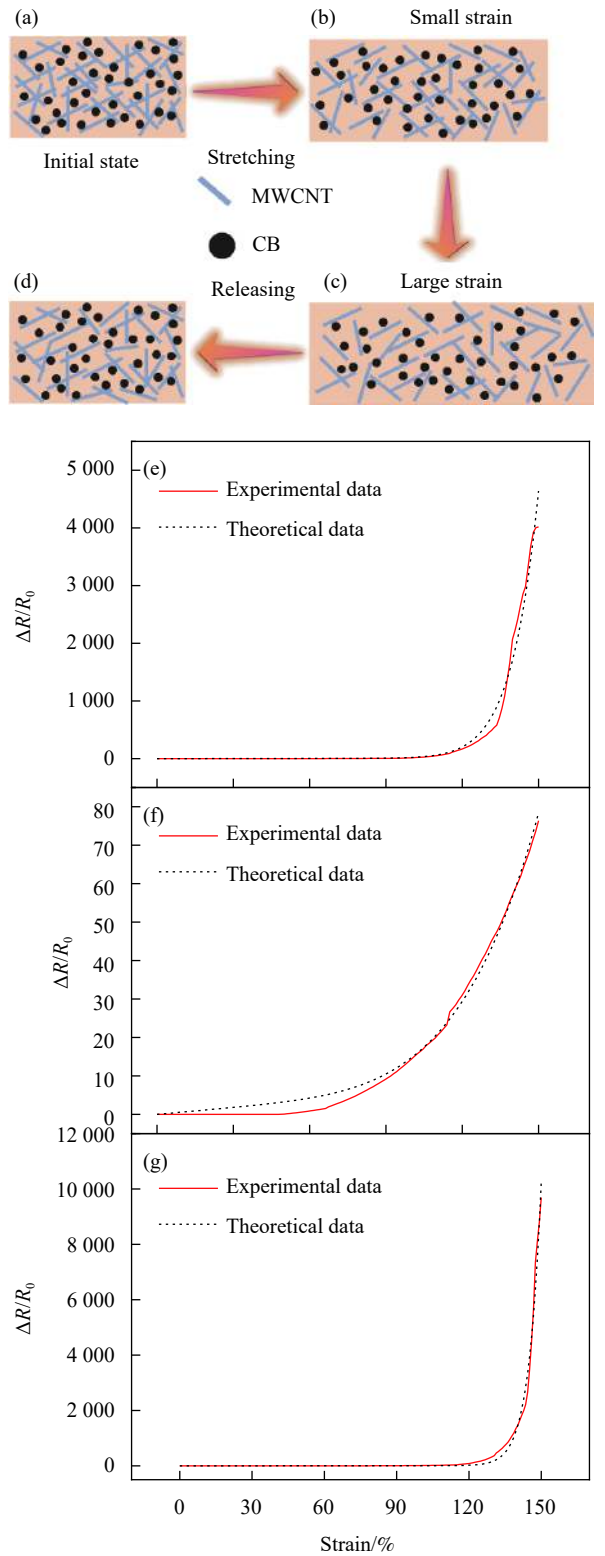


图 8 ((a)-(d)) MWCNT-CB/VMQ 复合材料的导电网络在拉伸过程的演化机制; MWCNT_{2wt%}-CB/VMQ (e)、CB_{9wt%}/VMQ (f)、MWCNT_{4wt%}/VMQ (g) 复合材料在拉伸过程实验结果与理论结果的电阻

Fig. 8 ((a)-(d)) Evolution mechanism of the conductive network of the MWCNT-CB/VMQ composites during the tensile process; Experimental and theoretical resistance of MWCNT_{2wt%}-CB/VMQ (e), CB_{9wt%}/VMQ (f), MWCNT_{4wt%}/VMQ (g) composites

材料, MWCNT 与 CB 协同效应形成的导电网络降低了复合材料的渗流阈值, 从 7.23wt% 较低至 1.24wt%, 降低了 82%;

(2) 添加 CB 后复合材料的力学性能明显提升, 最大拉伸强度 (6.06 MPa)、断裂伸长率 (585%) 及杨氏模量 (3.12 MPa) 分别提高了 41%、34%、66%;

(3) MWCNT-CB/VMQ 复合材料相比于 MWCNT/VMQ、CB/VMQ 复合材料的电阻-应变响应性能中没有观察到肩峰现象, 同时, 解释了肩峰现象机制;

(4) 通过 SEM 分析了 MWCNT 与 CB 在 VMQ 基体中的微观形貌。CB 加入能够促进 MWCNT 的分散, 实现更低的渗流阈值和更加稳定的电阻-应变响应性能;

(5) 解释了复合材料的应变传感机制, 同时, 采用隧道效应理论模型表征了复合材料在拉伸阶段电阻与应变之间的定量关系。

参考文献:

- [1] ARIA M, AKBARI R. Inspection, condition evaluation and replacement of elastomeric bearings in road bridges[J]. *Structure and Infrastructure Engineering*, 2013, 9(9): 918-934.
- [2] SUN L, SHANG Z, XIA Y, et al. Review of bridge structural health monitoring aided by big data and artificial intelligence: From condition assessment to damage detection[J]. *Journal of Structural Engineering*, 2020, 146(5): 04020073.
- [3] SIRINGORINGO D M, FUJINO Y, SUZUKI M. Long-term continuous seismic monitoring of multi-span highway bridge and evaluation of bearing condition by wireless sensor network[J]. *Engineering Structures*, 2023, 276: 115372.
- [4] MENG X, NGUYEN D T, XIE Y, et al. Design and implementation of a new system for large bridge monitoring—GeosHM[J]. *Sensors*, 2018, 18(3): 775.
- [5] YANG H, YAO X, ZHENG Z, et al. Highly sensitive and stretchable graphene-silicone rubber composites for strain sensing[J]. *Composites Science and Technology*, 2018, 167: 371-378.
- [6] XU Y, XIE X, HUANG H, et al. Encapsulated core-sheath carbon nanotube-graphene/polyurethane composite fiber for highly stable, stretchable, and sensitive strain sensor[J]. *Journal of Materials Science*, 2020, 56(3): 2296-2310.
- [7] LIU X, REN Z, LIU F, et al. Multifunctional self-healing dual network hydrogels constructed via host-guest interaction and dynamic covalent bond as wearable strain sensors for monitoring human and organ motions[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(12): 14612-14622.
- [8] LIU L, GAO Y, LIU Y, et al. Biomimetic metal-organic framework-derived porous carbon welded carbon nanotube networks for strain sensors with high sensitivity and wide sensing range[J]. *Applied Surface Science*, 2022, 593: 153417.
- [9] OH S, KIM J, CHANG S T. Highly sensitive metal-grid strain sensors via water-based solution processing[J]. *RSC Advances*, 2018, 8(73): 42153-42159.
- [10] CHRIST J F, ALIHEIDARI N, AMELI A, et al. 3D printed highly elastic strain sensors of multiwalled carbon nanotube/thermoplastic polyurethane nanocomposites[J]. *Materials & Design*, 2017, 131: 394-401.
- [11] YAN J, MALAKOOTI M H, LU Z, et al. Solution processable liquid metal nanodroplets by surface-initiated atom transfer radical polymerization[J]. *Nature Nanotechnology*, 2019, 14(7): 684-690.
- [12] MIN S H, LEE G Y, AHN S H. Direct printing of highly sensitive, stretchable, and durable strain sensor based on silver nanoparticles/multi-walled carbon nanotubes composites[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2019, 161: 395-401.
- [13] BORAYEK R, FOROUGHI F, XIN X, et al. Near-zero hysteresis ionic conductive elastomers with long-term stability for sensing applications[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(9): 11727-11738.
- [14] LIU X, GUO R, LIN Z, et al. Resistance-strain sensitive rubber composites filled by multiwalled carbon nanotubes for structural deformation monitoring[J]. *Nanomaterials and Nanotechnology*, 2021, 11: 1-13.
- [15] KURIAN A S, MOHAN V B, BHATTACHARYA D. Embedded large strain sensors with graphene-carbon black-silicone rubber composites[J]. *Sensors and Actuators A: Physical*, 2018, 282: 206-214.
- [16] XU X, YUAN Y, ZHANG T, et al. A silanized MCNT/TPU-based flexible strain sensor with high stretchability for deformation monitoring of elastomeric isolators for bridges[J]. *Construction and Building Materials*, 2022, 338: 127664.
- [17] REN H, LI H, WANG H, et al. Biodegradation of tetrahydrofuran by the newly isolated filamentous fungus *Pseudallescheria boydii* ZM01[J]. *Microorganisms*, 2020, 8(8): 1190.
- [18] WAN B, YANG Y, GUO R, et al. Effect of vulcanization on the electro-mechanical sensing characteristics of multiwalled carbon nanotube/silicone rubber composites[J]. *Polymers*, 2023, 15(6): 1412.
- [19] ZHU S, SUN H, LU Y, et al. Inherently conductive poly

- (dimethylsiloxane) elastomers synergistically mediated by nanocellulose/carbon nanotube nanohybrids toward highly sensitive, stretchable, and durable strain sensors[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(49): 59142-59153.
- [20] YANG H, GONG L H, ZHENG Z, et al. Highly stretchable and sensitive conductive rubber composites with tunable piezoresistivity for motion detection and flexible electrodes[J]. *Carbon*, 2020, 158: 893-903.
- [21] GEORGOUSIS G, ROUMPOS K, KONTOU E, et al. Strain and damage monitoring in SBR nanocomposites under cyclic loading[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2017, 131: 50-61.
- [22] YANG H, YAO X, YUAN L, et al. Strain-sensitive electrical conductivity of carbon nanotube-graphene-filled rubber composites under cyclic loading[J]. *Nanoscale*, 2019, 11(2): 578-586.
- [23] YANG H, YUAN L, YAO X, et al. Monotonic strain sensing behavior of self-assembled carbon nanotubes/graphene silicone rubber composites under cyclic loading[J]. *Composites Science and Technology*, 2020, 200: 108474.
- [24] SHEN L, WANG F Q, YANG H, et al. The combined effects of carbon black and carbon fiber on the electrical properties of composites based on polyethylene or polyethylene/polypropylene blend[J]. *Polymer Testing*, 2011, 30(4): 442-448.
- [25] CUI X, JIANG Y, XU Z, et al. Stretchable strain sensors with dentate groove structure for enhanced sensing recoverability[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2021, 211: 108641.
- [26] LU Y, WU H, LIU J, et al. Electrical percolation of silicone rubber filled by carbon black and carbon nanotubes researched by the Monte Carlo simulation[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2019, 136(46): 48222.
- [27] HUANG J C. Carbon black filled conducting polymers and polymer blends[J]. *Advances in Polymer Technology*, 2002, 21(4): 299-313.
- [28] DENG H, LIN L, JI M, et al. Progress on the morphological control of conductive network in conductive polymer composites and the use as electroactive multifunctional materials[J]. *Progress in Polymer Science*, 2014, 39(4): 627-655.
- [29] SURVE M, PRYAMITSYN V, GANESAN V. Universality in structure and elasticity of polymer-nanoparticle gels[J]. *Physical Review Letters*, 2006, 96(17): 177805.
- [30] FAN Z, GUO R, YANG Z, et al. The effect of the co-blending process on the sensing characteristics of conductive chloroprene rubber/natural rubber composites[J]. *Polymers*, 2022, 14(16): 3326.
- [31] LI Z, QI X, XU L, et al. Self-repairing, large linear working range shape memory carbon nanotubes/ethylene vinyl acetate fiber strain sensor for human movement monitoring[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(37): 42179-42192.
- [32] ZHOU B, LIU Z, LI C, et al. Fabrication of ultrasensitive and flexible strain sensor based on multi-wall carbon nanotubes coated electrospun styrene-ethylene-butylene-styrene block copolymer fibrous tubes[J]. *European Polymer Journal*, 2022, 178: 111501.
- [33] ZHAO S, LI Y, WU F, et al. Humidity response of single carbon nanocoil and its temperature independent of humidity and strain[J]. *Applied Surface Science*, 2022, 605: 154745.
- [34] WEN N, GUAN X, FAN Z, et al. A highly stretchable and breathable self-powered dual-parameter sensor for decoupled temperature and strain sensing[J]. *Organic Electronics*, 2023, 113: 106723.
- [35] WANG H, HE X, HUANG X, et al. Vapor-based fabrication of PEDOT coating for wearable strain sensors with excellent sensitivity and self-cleaning capability[J]. *Materials Today Chemistry*, 2023, 28: 101361.
- [36] KIM S, YOO B, MILLER M, et al. EGaIn-silicone-based highly stretchable and flexible strain sensor for real-time two joint robotic motion monitoring[J]. *Sensors and Actuators A: Physical*, 2022, 342: 113659.
- [37] WANG H, YANG L, ZHANG X, et al. Effect of different prestretching index and preloading on actuation behaviors of dielectric elastomer actuator[J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2021, 15: 4064-4073.
- [38] YANG H, YAO X, ZHENG Z, et al. Highly sensitive and stretchable graphene-silicone rubber composites for strain sensing[J]. *Composites Science and Technology*, 2018, 167: 371-378.
- [39] HEINRICH G, KLÜPPEL M. Recent advances in the theory of filler networking in elastomers[J]. *Filled Elastomers Drug Delivery Systems*, 2002, 160: 1-44.